

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2002-093666

(43)Date of publication of application : 29.03.2002

(51)Int.Cl.

H01G 9/052

B22F 1/00

B22F 1/02

H01G 9/028

(21)Application number : 2000-285415

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 20.09.2000

(72)Inventor : NAITO KAZUMI

OMORI KAZUHIRO

WADA KOICHI

KAWASAKI TOSHIYA

**(54) NIOBIUM POWDER, SINTERED COMPACT USING THE SAME AND CAPACITOR USING THE COMPACT**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a niobium sintered compact with which an LC(leakage current) value will not deteriorate, a niobium powder for manufacturing the niobium sintered compact, and to provide a capacitor using the niobium sintered compact.

**SOLUTION:** The niobium powder whose moisture content is 0.1% by mass or lower is used. By using the niobium powder, the sintered compact and the capacitor are manufactured.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-93666  
(P2002-93666A)

(43) 公開日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 G 9/052		B 2 2 F 1/00	R 4 K 0 1 8
B 2 2 F 1/00		1/02	F
1/02		H 0 1 G 9/05	K
H 0 1 G 9/028		9/02	3 3 1 C
			3 3 1 G
審査請求 未請求 請求項の数32 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-285415(P2000-285415)

(22) 出願日 平成12年9月20日 (2000.9.20)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 内藤 一美

千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 大森 和弘

千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100118740

弁理士 柿沼 伸司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニオブ粉、それを用いた焼結体及びそれを用いたコンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 L C 値の悪化の無いニオブ焼結体、該ニオブ焼結体を作製するニオブ粉、該ニオブ焼結体を用いたコンデンサを提供する。

【解決手段】 水分含有量が0.1質量%以下のニオブ粉を使用する。該ニオブ粉を用いて、焼結体およびコンデンサを作製する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水分含有量が0.1質量%以下のニオブ粉。

【請求項2】ニオブ粉の平均粒径が、 $5\mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載のニオブ粉。

【請求項3】ニオブ粉の平均粒径が、 $4\mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載のニオブ粉。

【請求項4】ニオブ粉の平均粒径が、 $0.2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲である請求項1乃至3の何れか1項に記載のニオブ粉。

【請求項5】ニオブ粉のBET比表面積が、 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上である請求項1乃至4の何れか1項に記載のニオブ粉。

【請求項6】ニオブ粉のBET比表面積が、 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上である請求項1乃至4の何れか1項に記載のニオブ粉。

【請求項7】ニオブ粉のBET比表面積が、 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上である請求項1乃至4の何れか1項に記載のニオブ粉。

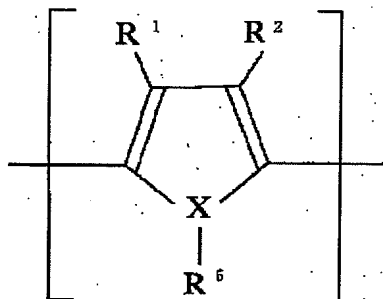
【請求項8】ニオブ粉のBET比表面積が、 $0.5\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ の範囲である請求項1乃至4の何れか1項に記載のニオブ粉。

【請求項9】ニオブ粉のBET比表面積が、 $1.0\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ の範囲である請求項1乃至4の何れか1項に記載のニオブ粉。

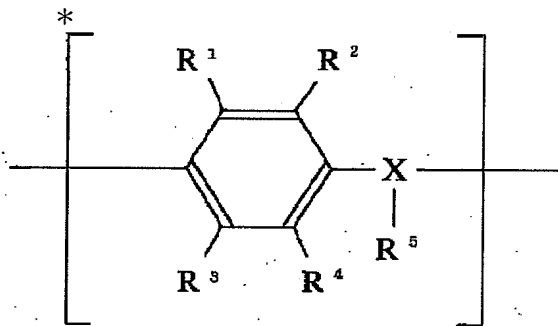
【請求項10】請求項1乃至9の何れか1項に記載のニオブ粉に、平均粒径 $0.2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲のニオブ粉を混合したことを特徴とするニオブ粉。

【請求項11】窒素、炭素、ホウ素及び硫黄の元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含んだ請求項1乃至10の何れか1項に記載のニオブ粉。

【請求項12】窒素、炭素、ホウ素及び硫黄の元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の含有量が、 $30\text{ppm}\sim 200,000\text{ppm}$ である請求項11に記載のニオブ粉。



(1)



(2)

(式中、 $R^1\sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1乃至10の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルエステル基、またはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1

\*【請求項13】請求項1乃至12の何れか1項に記載のニオブ粉を、平均粒径が $20\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ に造粒したニオブ造粒物。

【請求項14】請求項1乃至13の何れか1項に記載のニオブ粉を、平均粒径が $60\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ に造粒したニオブ造粒物。

【請求項15】請求項1乃至14の何れか1項に記載のニオブ粉を用いた焼結体。

【請求項16】請求項13又は14に記載のニオブ造粒物を用いた焼結体。

【請求項17】請求項15又は16に記載のニオブ焼結体を一方の電極とし、その表面上に形成された誘電体と他方の電極を含むコンデンサ。

【請求項18】誘電体に、酸化ニオブを含んだ請求項17に記載のコンデンサ。

【請求項19】酸化ニオブが、電解酸化により形成されたものである請求項18に記載のコンデンサ。

【請求項20】他方の電極が、電解液、有機半導体及び無機半導体からなる群より選ばれた少なくとも1種の材料である請求項17に記載のコンデンサ。

【請求項21】他方の電極が、有機半導体であって、該有機半導体が、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体及び導電性高分子からなる群より選ばれた少なくとも1種の材料である請求項17に記載のコンデンサ。

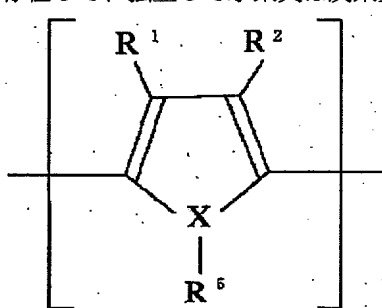
【請求項22】導電性高分子が、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン及びこれらの置換誘導体から選ばれた少なくとも1種である請求項21に記載のコンデンサ。

【請求項23】導電性高分子が、下記一般式(1)又は一般式(2)

【化1】

級、2級もしくは3級アミノ基、 $\text{CF}_3$ 基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。 $R^1$ と $R^2$ 及び $R^3$ と $R^4$ の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭

素原子と共に少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状結合鎖には、カルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよい。Xは酸素、硫黄又は窒素原子を表し、R<sup>5</sup>はXが窒素原子の時のみ存在して、独立して水素又は炭素数1乃至1\*

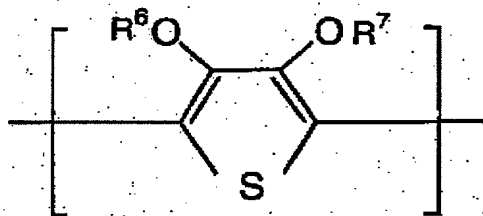


(1)

(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基を表し、Xは酸素、硫黄又は窒素原子を表し、R<sup>5</sup>はXが窒素原子の時のみ存在して水素又は炭素数1乃至6のアルキル基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は互いに結合して環状になっていてもよい。)で示される繰り返し単位を含む重合体に、ドーパントをドーパした導電性高分子である請求項21に記載のコンデンサ。

【請求項25】導電性高分子が、下記一般式(3)

【化3】



(3)

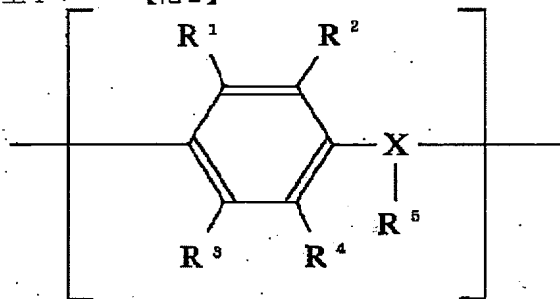
(式中、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は、各々独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表す。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。)で示される繰り返し単位を含む導電性高分子である請求項21に記載のコンデンサ。

【請求項26】前記一般式(3)で示される繰り返し単位を含む導電性高分子が、ポリ(3,4-エチレンジオ

\*0の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表す。)で示される繰り返し単位を含む重合体に、ドーパントをドーパした導電性高分子である請求項21に記載のコンデンサ。

【請求項24】導電性高分子が、下記一般式(1)又は一般式(2)

【化2】



(2)

キシチオフェン)である請求項25に記載のコンデンサ。

【請求項27】請求項1乃至10の何れか1項に記載のニオブ粉を、液体窒化、イオン窒化、及びガス窒化の方法からなる群より選ばれた少なくとも1種の方法により表面処理することを特徴とするニオブ粉の窒化方法。

【請求項28】請求項1乃至10の何れか1項に記載のニオブ粉を、ガス炭化、固相炭化及び液体炭化の方法からなる群より選ばれた少なくとも1種の方法により表面処理することを特徴とするニオブ粉の炭化方法。

【請求項29】請求項1乃至10の何れか1項に記載のニオブ粉を、ガスホウ化及び固相ホウ化の方法の少なくとも1種のホウ化方法により表面処理することを特徴とするニオブ粉のホウ化方法。

【請求項30】請求項1乃至10の何れか1項に記載のニオブ粉を、ガス硫化、イオン硫化及び固相硫化の方法の少なくとも1種の硫化方法により表面処理することを特徴とするニオブ粉の硫化方法。

【請求項31】他方の電極が、層状構造を有する材料からなる請求項17に記載のコンデンサ。

【請求項32】他方の電極が、有機スルホン酸アニオンをドーパントとして含んだ材料である請求項17に記載のコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニオブ粉に関し、特に漏れ電流(LCと略する)劣化のないコンデンサ用ニオブ粉、造粒物、該ニオブ粉の各種表面処理方法、該ニオブ粉を用いた焼結体およびその焼結体を用いたコンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】携帯電話やパーソナルコンピュータ等の

20

30

40

50

電子機器に使用されるコンデンサは、小型で大容量のものが望まれている。このようなコンデンサの中でもタンタルコンデンサは大きさの割には容量が大きく、しかも性能が良好なため、好んで使用されている。このタンタルコンデンサの陽極体として、一般的にタンタル粉の焼結体を使用されている。これらタンタルコンデンサの容量を上げるためには、焼結体重量を増大させるか、又は、タンタル粉を微粉化して表面積を増加させた焼結体を用いる必要がある。

【0003】焼結体重量を増加させる方法では、コンデンサの形状が必然的に増大して小型化の要求を満たさない。一方、タンタル粉を微粉化して比表面積を増加させる方法では、タンタル焼結体の細孔径が小さくなり、また焼結段階で閉鎖孔が多くなり、後工程における陰極剤の含浸が困難になる。これらの欠点を解決する手段の一つとして、タンタルより誘電率の大きい材料を用いた、該焼結体のコンデンサが考えられる。この誘電率の大きい材料としてニオブがある。

【0004】特開昭55-157226号公報には、凝集粉から粒径 $2.0\mu\text{m}$ 、あるいはそれ以下のニオブ微粉末を加圧成型して焼結し、その成型焼結体を細かく裁断して、これにリード部を接合した後、再び焼結するコンデンサ用焼結素子の製造方法が開示されている。しかしながら、該公報にはコンデンサ特性についての詳細は示されていない。

【0005】米国特許4,084,965号公報には、ニオブインゴットを水素化して微砕し、 $5.1\mu\text{m}$ のニオブ粉末を得、これを焼結して用いたコンデンサが開示されている。しかしながら、開示されているコンデンサは、漏れ電流値（以下LC値と略記する）が大きく実用性に乏しい。

【0006】一方、特開平10-242004号公報には、粒径 $10\sim 40\mu\text{m}$ のニオブ粉の一部を窒化すること等により、LC値を改善することが開示されている。しかしながら、さらに粒径の細かなニオブ粉を用いて、ニオブ焼結体から高容量なコンデンサを作製した場合、LC値が特異的に大きなコンデンサが出現し、好ましくなかった。

【0007】米国特許6,051,044号公報には、特定なBET比表面積を有し、特定な窒素含有量を有するニオブ粉が開示され、漏れ電流の低減方法を開示している。ニオブ粉に関するこれまでの従来技術には、水分含有量に関し何ら開示も示唆もなく、また水分含量が $0.1\%$ 以下のニオブ粉やこれを用いたコンデンサに関する記述も一切開示されていない。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述したように条件を揃えてニオブのコンデンサを作製した場合、LC値が常に同一にならず、大きく悪化するものが出現する場合が多く、好ましくなかった。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討し、水分含有量を所定以下にすることにより、LC値の悪化のないニオブ焼結体を製造するコンデンサ用ニオブ粉を開発し本発明を完成するに至った。即ち、本発明は以下の内容を提供する。

【1】水分含有量が $0.1\%$ 以下のニオブ粉。

【2】ニオブ粉の平均粒径が、 $5\mu\text{m}$ 以下である前項1に記載のニオブ粉。

【3】ニオブ粉の平均粒径が、 $4\mu\text{m}$ 以下である前項1に記載のニオブ粉。

【4】ニオブ粉の平均粒径が、 $0.2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲である前項1乃至3の何れか1項に記載のニオブ粉。

【0010】【5】ニオブ粉のBET比表面積が、 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上である前項1乃至4の何れか1項に記載のニオブ粉。

【6】ニオブ粉のBET比表面積が、 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上である前項1乃至4の何れか1項に記載のニオブ粉。

【7】ニオブ粉のBET比表面積が、 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上である前項1乃至4の何れか1項に記載のニオブ粉。

【0011】【8】ニオブ粉のBET比表面積が、 $0.5\sim 1.0\text{m}^2/\text{g}$ の範囲である前項1乃至の何れか1項に記載のニオブ粉。

【9】ニオブ粉のBET比表面積が、 $1.0\sim 1.0\text{m}^2/\text{g}$ の範囲である前項1乃至4の何れか1項に記載のニオブ粉。

【10】前項1乃至9の何れか1項に記載のニオブ粉に、平均粒径 $0.2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲のニオブ粉を混合したことを特徴とするニオブ粉。

【11】窒素、炭素、ホウ素及び硫黄の元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含んだ前項1乃至10の何れか1項に記載のニオブ粉。

【12】窒素、炭素、ホウ素及び硫黄の元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の含有量が、 $30\text{ppm}\sim 200,000\text{ppm}$ である請求項11に記載のニオブ粉。

【0012】【13】前項1乃至12の何れか1項に記載のニオブ粉を、平均粒径が $20\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ に造粒したニオブ造粒物。

【14】前項1乃至13の何れか1項に記載のニオブ粉を、平均粒径が $60\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ に造粒したニオブ造粒物。

【15】前項1乃至14の何れか1項に記載のニオブ粉を用いた焼結体。

【16】前項13又は14に記載のニオブ造粒物を用いた焼結体。

【0013】【17】前項15又は16に記載のニオブ焼結体を一方の電極とし、その表面上に形成された誘電体と他方の電極を含むコンデンサ。

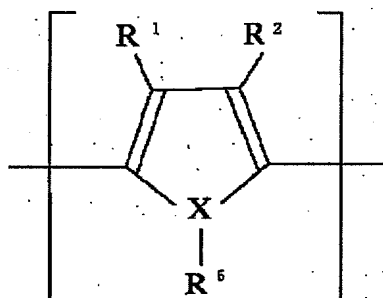
【18】誘電体に、酸化ニオブを含んだ前項17に記載

のコンデンサ。

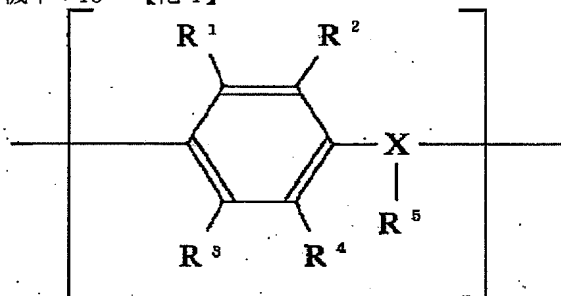
【19】酸化ニオブが、電解酸化により形成されたものである前項18に記載のコンデンサ。

【0014】【20】他方の電極が、電解液、有機半導体及び無機半導体からなる群より選ばれた少なくとも1種の材料である前項17に記載のコンデンサ。

【21】他方の電極が、有機半導体であって、該有機半導体が、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、



(1)



(2)

【0017】(式中、R¹～R⁴はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1乃至10の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルエステル基、またはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、CF₃基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。R¹とR²及びR³とR⁴の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状結合鎖には、カルボニル

\* 導体及び導電性高分子からなる群より選ばれた少なくとも1種の材料である前項17に記載のコンデンサ。

【0015】【22】導電性高分子が、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン及びこれらの置換誘導体から選ばれた少なくとも1種である前項21に記載のコンデンサ。

【23】導電性高分子が、下記一般式(1)又は一般式(2)

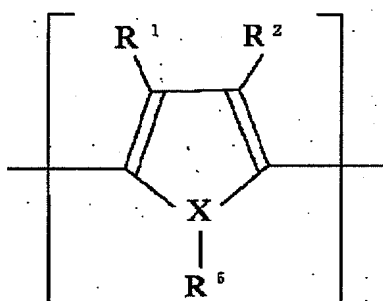
【0016】

【化4】

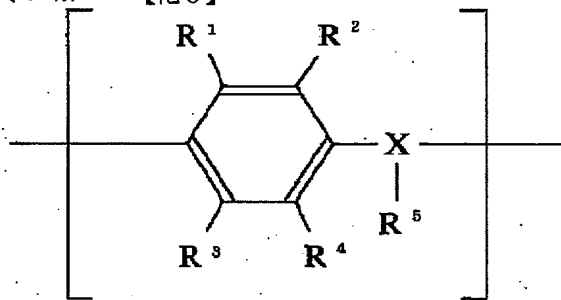
※ル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよい。Xは酸素、硫黄又は窒素原子を表し、R⁵はXが窒素原子の時のみ存在して、独立して水素又は炭素数1乃至10の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表す。)で示される繰り返し単位を含む重合体に、ドーパントをドーブした導電性高分子である前項21に記載のコンデンサ。

【0018】【24】導電性高分子が、下記一般式(1)又は一般式(2)

【化5】



(1)



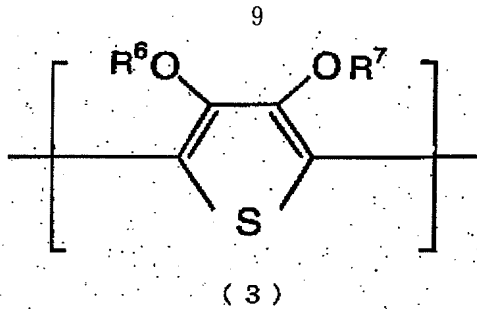
(2)

【0019】(式中、R¹～R⁴は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基を表し、Xは酸素、硫黄又は窒素原子を表し、R⁵はXが窒素原子の時のみ存在して水素又は炭素数1乃至6のアルキル基を表し、R¹とR²及びR³とR⁴は互いに結合して環状になっていてもよい。)で示される繰り返し単位を含む重

合体に、ドーパントをドーブした導電性高分子である前項21に記載のコンデンサ。

【0020】【25】導電性高分子が、下記一般式(3)

【化6】



【0021】(式中、 $R^6$  及び  $R^7$  は、各々独立して水素原子、炭素数 1 乃至 6 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2 つの酸素元素を含む少なくとも 1 つ以上の 5～7 員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。) で示される繰り返し単位を含む導電性高分子である前項 21 に記載のコンデンサ。

【0022】[26] 前記一般式 (3) で示される繰り返し単位を含む導電性高分子が、ポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) である前項 25 に記載のコンデンサ。

[27] 前項 1 乃至 10 の何れか 1 項に記載のニオブ粉を、液体窒化、イオン窒化、及びガス窒化の方法からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の方法により表面処理することを特徴とするニオブ粉の窒化方法。

[27] 前項 1 乃至 10 の何れか 1 項に記載のニオブ粉を、ガス炭化、固層炭化及び液体炭化の方法からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の炭化方法により表面処理することを特徴とするニオブ粉の炭化方法。

【0023】[29] 前項 1 乃至 10 の何れか 1 項に記載のニオブ粉を、ガスホウ化及び固相ホウ化の方法の少なくとも 1 種のホウ化方法により表面処理することを特徴とするニオブ粉のホウ化方法。

[30] 前項 1 乃至 10 の何れか 1 項に記載のニオブ粉を、ガス硫化、イオン硫化及び固相硫化の方法の少なくとも 1 種の硫化方法により表面処理することを特徴とするニオブ粉の硫化方法。

[31] 他方の電極が、層状構造を有する材料からなる前項 17 に記載のコンデンサ。

[32] 他方の電極が、有機スルホン酸アニオンをドーパントとして含んだ材料である前項 17 に記載のコンデンサ。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】本発明の焼結体を得るための一形態を説明する。ニオブ粉の原料としては、一般に入手できるものを用いることができる。たとえば、ハロゲン化ニオブをマグネシウム、ナトリウム又は水素による還元、フッ化ニオブ酸カリウムのナトリウム還元、フッ化

ニオブ酸カリウムのニッケル陰極上への熔融塩 ( $\text{NaCl} + \text{KCl}$ ) 電解、金属ニオブインゴットへの水素導入後の粉碎・脱水素等によって得られたニオブ粉を用いることができる。

【0025】これらの方法等によって得られたニオブ粉は、原料、反応媒体、精製媒体、外気等から来る水分を含有するものと考えられる本発明では、特にコンデンサ用ニオブ粉用として、ニオブ粉中に含有する水分量を 0.1 質量%以下、好ましくは 0.05 質量%、さらに好ましくは 0.01 質量%以下にしておくことが重要である。水分含有量が 0.1 質量%より多いと作製したニオブ焼結体の LC 値が悪化する場合がある。

【0026】水分含有量が 0.1 質量%以下のニオブ粉を得るには、例えば、作製したニオブ粉を充分乾燥しておくか、適当な乾燥剤中で保存するか、メチルアルコール等の、水分との置換可能な溶媒で充分洗浄後、乾燥するか、あるいはこれらの方法の 2 種以上を使用する方法を挙げることができる。

【0027】本発明の前記ニオブ粉の平均粒径は、粉体の比表面積を大きくする為に  $5 \mu\text{m}$  以下、さらには  $4 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。また、本発明の前記ニオブ粉の平均粒径は、前記ニオブ粉を平均粒径  $0.2 \mu\text{m}$  以上で  $5 \mu\text{m}$  以下のものがよい。即ち、以下の理由による。

【0028】コンデンサの容量は、一般に次式で示される。

$$C = \epsilon \times (S/d) \quad (C: \text{容量}, \epsilon: \text{誘電率}, S: \text{比面積}, d = \text{電極間距離})$$

ここで、 $d = k \times V$ 、( $k$ : 定数、 $V$ : 化成電圧) であるので、 $C = \epsilon \times (S/(k \times V))$  となり、さらに  $C \times V = (\epsilon/k) \times S$  となる。

【0029】このような関係から、単純には比面積 (又は比表面積と略記する) を大きくすればコンデンサ容量を大きくすることができる。すなわち、ニオブ粉を球形状と仮定した場合、粒子径の小さな粉体を用いた方がコンデンサ容量を大きくすることができる。しかしながら、実際ニオブ粉は完全な球形とは言えず、フレーク状の粉形態もある。

【0030】前述したように、本発明のコンデンサにおいて解決された特性は、高容量化だけでなく、漏れ電流の劣化のないことであり、単純に比面積を大きくするだけでは達成できない。本発明においては、焼結体を作製するニオブ粉原料は、水分含有量が 0.1 質量%以下のニオブ粉を使用することで、前記両コンデンサ特性を満足するコンデンサ、あるいは該コンデンサ特性を与えるニオブ焼結体を提供することができる。

【0031】たとえば、本発明者らが一例として作製した低水分含有ニオブ粉 (粉碎法で製造したもの) の粒径と比表面積を以下の表 1 に示す。

#### 【0032】

【表1】

平均粒径 (D50)	比表面積 (S)
5 $\mu\text{m}$	0.6 $\text{m}^2/\text{g}$
2 $\mu\text{m}$	1.3 $\text{m}^2/\text{g}$
0.9 $\mu\text{m}$	2.3 $\text{m}^2/\text{g}$
0.5 $\mu\text{m}$	4.2 $\text{m}^2/\text{g}$
0.2 $\mu\text{m}$	10.0 $\text{m}^2/\text{g}$

【0033】但し、本発明において平均粒径とは、粒度分布測定器（マイクロトラック社製、商品名「マイクロトラック」）を用いて測定したD50値（D50値とは、累積質量%が50質量%に相当する粒径値を表す。）のことであり、比表面積はBET法で測定した値である。

【0034】ニオブ粉が、水分含有量を0.1質量%以下とするニオブ粉であって、その平均粒径として0.2  $\mu\text{m}$ 未満にすると、該粉体から焼結体を作製した場合、細孔径が小さく、また閉鎖孔が多くなり、後述する陰極剤の含浸が難しい傾向がある。そのため、結果としてコンデンサ容量を大きくすることが難しく、コンデンサ用ニオブ焼結体として余り適さない。また、平均粒径が5  $\mu\text{m}$ を越えると大きなコンデンサ容量が得られない。以上の点から、本発明においては、好ましくは前記ニオブ粉を0.2  $\mu\text{m}$ 以上で5  $\mu\text{m}$ 以下のものを使用することで、大きなコンデンサ容量を達成することができる。

【0035】本発明のニオブ粉は、少なくとも0.5  $\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する粉体が好ましく、さらに少なくとも1.0  $\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する粉体が好ましく、さらにまた、少なくとも2.0  $\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する粉体が好ましい。また、本発明のニオブ粉は、0.5～1.0  $\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する粉体が好ましく、さらに1.0～10  $\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する粉体が特に好ましい。

【0036】このようなLC劣化のないコンデンサ用ニオブ粉は、さらにそのLC特性を改良するために、該ニオブ粉の一部が窒素、炭素、ホウ素、硫黄の少なくとも一つと結合しているものであってもよい。窒素、炭素、ホウ素、硫黄の結合物である低水分含有ニオブ窒化物（以下単にニオブ窒化物ともいう。）、低水分含有ニオブ炭化物（以下単にニオブ炭化物ともいう。）、低水分含有ニオブホウ化物（以下単にニオブホウ化物ともいう。）、低水分含有ニオブ硫化物（以下単にニオブ硫化物ともいう。）はいずれを含有しても良く、また、これらの2種、3種、4種の組み合わせであってもよい。

【0037】その結合量、即ち、窒素、炭素、ホウ素、硫黄の含有量の総和は、ニオブ粉の形状にもよって変わるが、平均粒径0.2  $\mu\text{m}$ ～5  $\mu\text{m}$ 程度の粉で30 ppm～200,000 ppm、好ましくは、200 ppm～20,000 ppmであり、さらに好ましくは300 ppm～7,000 ppmである。30 ppm以下では、LC特性に改善があまり見られず、200,000

ppmを越えると容量特性が悪化し、コンデンサとして適さない。

【0038】ニオブ粉の窒化は、液体窒化、イオン窒化、ガス窒化などのうち、何れかあるいは、それらの組み合わせた方法で実施することができる。窒素ガス雰囲気によるガス窒化は、装置が簡便で操作が容易なため好ましい。

【0039】たとえば、窒素ガス雰囲気によるガス窒化の方法は、前記ニオブ粉を窒素雰囲気中に放置することにより達成される。窒化する雰囲気温度は、2000℃以下、放置時間は数10時間以内で目的とする窒化量のニオブ粉が得られる。ここで窒化量とは、ニオブ粉に吸着したものではなく、反応してに窒化したものである。また、前記処理をより高温で行うことにより処理時間を短縮できる。前記ニオブ粉の窒化量は、被窒化物の窒化温度と窒化時間を予備実験等で確認した条件で管理することができる。

【0040】ニオブ粉の炭化は、ガス炭化、固相炭化、液体炭化いずれであってもよい。たとえば、ニオブ粉を炭素材やメタンなどの炭素を有する有機物などの炭素源とともに、減圧下、2000℃以下で数分～数10時間放置しておけばよい。

【0041】ニオブ粉のホウ化は、ガスホウ化、固相ホウ化いずれであってもよい。たとえば、ニオブ粉をホウ素ペレットやトリフルオロホウ素などのハロゲン化ホウ素のホウ素源とともに、減圧下、2000℃以下で数分～数10時間放置しておけばよい。

【0042】ニオブ粉の硫化は、ガス硫化、イオン硫化、固相硫化いずれであってもよい。たとえば、硫黄ガス雰囲気によるガス硫化の方法は、前記ニオブ粉を硫黄雰囲気中に放置することにより達成される。硫化する雰囲気温度は、2000℃以下、放置時間は数10時間以内で目的とする硫化量の低水分含有ニオブ粉が得られる。また、より高温で処理することにより処理時間を短縮できる。

【0043】前記窒化方法、炭化方法、ホウ化方法及び硫化方法は、ニオブ粉に対して行うだけでなく、未処理のニオブ焼結体に対しても実施することができる。本発明のコンデンサ用低水分含有ニオブ粉は、前述したニオブ粉を適当な形状に造粒した後、使用してもよいし、造粒後に未造粒のニオブ粉を適量混合して使用してもよい。

【0044】造粒の方法として、例えば、未造粒の低水分含有ニオブ粉を高真空中に放置し適当な温度に加熱した後解砕する方法、樟腦、ポリアクリル酸、ポリメチルアクリル酸エステル、ポリビニルアルコールなどの適当なバインダーとアセトン、アルコール類、酢酸エステル類、水などの溶媒と未造粒のニオブ粉を混合した後解砕する方法等があげられる。

【0045】このようにして造粒したニオブ粉は、焼結



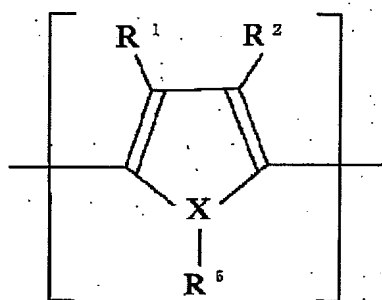
体を製造する際に用いる加圧成形性を向上させる。この場合、造粒粉の平均粒径は、 $20\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ が好ましい。造粒粉の平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下では部分的にブロッキングを起こし、金型への流動性が悪い。 $500\mu\text{m}$ 以上では加圧成型後の成形体では、角の部分が欠けやすい。さらに、加圧成型体を焼結した後、コンデンサを製造する際の陰極剤の含浸のし易さから、造粒粉の平均粒径は、 $60\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0046】本発明の低水分含有ニオブ焼結体は、前述した低水分含有ニオブ粉あるいは造粒した該ニオブ粉を焼結して製造する。焼結体の製造方法の一例を以下に示す。尚、焼結体の製造方法はこの例に限定されるものではない。たとえば、ニオブ粉を所定の形状に加圧成型した後に $(1\sim 10^{-7})\times 133\text{Pa}$ （パスカル）で数分～数時間、 $500^{\circ}\text{C}\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $900^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $900^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の範囲で加熱して得られる。

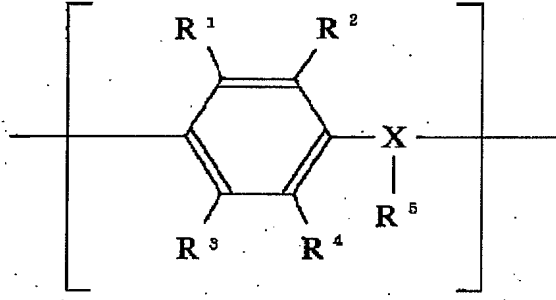
【0047】次に、コンデンサ素子の製造について説明する。

【0048】たとえば、ニオブ又はタンタルなどの弁作用金属からなる、適当な形状及び長さを有するリードワイヤーを用意し、これを前述したニオブ粉の加圧成型時に該リードワイヤーの一部が成形体の内部に挿入させるように一体成形して、該リードワイヤーを前記焼結体の引き出しリードとなるように組み立て設計する。

【0049】前述した焼結体を一方の電極とし、他方の電極の間に介在した誘電体とからコンデンサを製造することができる。ここで、コンデンサの誘電体として、酸\*



(1)



(2)

【0054】（式中、 $R^1\sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1乃至10の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルエステル基、またはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、 $\text{CF}_3$ 基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価基を表す。 $R^1$ と $R^2$ 及び $R^3$ と $R^4$ の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状結合鎖には、カルボニ

\* 化ニオブを主体とする誘電体が好ましく挙げられる。たとえば、酸化ニオブを主体とする誘電体は、一方の電極であるニオブ焼結体を電解液中で化成することによって得られる。前記ニオブ電極を電解液中で化成するには、通常プロトン酸水溶液、たとえば、0.1%リン酸水溶液、硫酸水溶液又は1%の酢酸水溶液、アジピン酸水溶液等を用いて行われる。前記ニオブ電極を電解液中で化成して酸化ニオブ誘電体を得る場合、本発明のコンデンサは、電解コンデンサとなりニオブ電極が陽極となる。

【0050】本発明のコンデンサにおいて、ニオブ焼結体の他方の電極（対極）は格別限定されるものではなく、たとえば、アルミ電解コンデンサ業界で公知である電解液、有機半導体及び無機半導体から選ばれた少なくとも1種の材料（化合物）が使用できる。

【0051】電解液の具体例としては、イソブチルトリプロピルアンモニウムボロテトラフルオライド電解質を5質量%溶解したジメチルホルムアミドとエチレングリコールの混合溶液、テトラエチルアンモニウムボロテトラフルオライドを7質量%溶解したプロピレンカーボネートとエチレングリコールの混合溶液などが挙げられる。

【0052】有機半導体の具体例としては、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、あるいは下記一般式（1）又は一般式（2）

【0053】

【化7】

ル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよい。Xは酸素、硫黄又は窒素原子を表し、 $R^5$ はXが窒素原子の時のみ存在して、独立して水素又は炭素数1乃至10の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表す。）で表される繰返し単位を含む導電性高分子が挙げられる。

【0055】さらに、本発明においては前記一般式

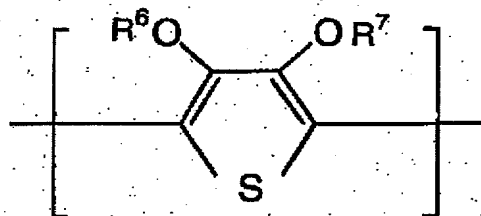
（1）又は一般式（2）の $R^1\sim R^4$ は、好ましくは、それぞれ独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基又はアル

コキシ基を表し、 $R^1$ と $R^2$ 及び $R^3$ と $R^4$ は互いに結合して環状になっていてもよい。

【0056】さらに、本発明においては、前記一般式(1)で表される繰り返し単位を含む導電性高分子は、好ましくは下記一般式(3)、

【0057】

【化8】



(3)

【0058】(式中、 $R^6$ 及び $R^7$ は、各々独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。)で示される繰り返し単位を含む導電性高分子が挙げられる。

【0059】このような化学構造を含む導電性高分子は、分子内にポーラロンあるいはバイポーラロンを有するために荷電されており、ドーパントがドーパされる。ドーパントには公知のドーパントが制限なく使用できる。

【0060】無機半導体の具体例としては、二酸化鉛又は二酸化マンガンの主成分とする無機半導体、四三酸化鉄からなる無機半導体などが挙げられる。このような半導体は単独でも、又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【0061】一般式(1)又は一般式(2)で表される繰り返し単位を含む重合体としては、たとえば、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換誘導体や共重合体などが挙げられる。中でもポリピロール、ポリチオフェン及びこれらの置換誘導体(例えばポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)等)が好ましい。

【0062】上記有機半導体及び無機半導体として、電導度 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \sim 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の範囲のものを使用すると、作製したコンデンサのインピーダンス値がより小さくなり高周波での容量を更に一層大きくすることができる。

【0063】前記導電性高分子層を製造する方法としては、例えばアニリン、チオフェン、フラン、ピロー

ル、メチルピロール又はこれらの置換誘導体の重合性化合物を、脱水素的2電子酸化の酸化反応を充分行わせ得る酸化剤の作用で重合する方法が採用される。重合性化合物(モノマー)からの重合反応は、例えばモノマーの気相重合、溶液重合等があり、誘電体を有するニオブ焼結体の表面に形成される。導電性高分子が溶液塗布可能な有機溶媒可溶性のポリマーなら、該表面に塗布して形成する方法が採用される。

【0064】溶液重合等の一例として、以下に示す方法が採用される。例えば、好ましい製造方法の1つとして、誘電体層を形成したニオブ焼結体を、酸化剤を含む溶液(溶液1)に浸漬し、次いでモノマー及びドーパントを含む溶液(溶液2)に浸漬して重合し、該表面に導電性高分子層を形成得する方法が例示される。また、前記焼結体を、溶液2に浸漬した後で溶液1に浸漬してもよい。また、前記溶液2においては、ドーパントを含まないモノマー溶液として前記方法に使用してもよい。また、ドーパントを使用する場合、酸化剤を含む溶液に共存させて使用してもよい。

【0065】このような重合工程操作を、誘電体を有するニオブ焼結体に対して1回以上、好ましくは3～50回繰り返すことによって緻密で層状の導電性高分子層を容易に形成することができる。

【0066】本発明のコンデンサの製造方法においては、酸化剤はコンデンサ性能に悪影響を及ぼすことなく、その酸化剤の還元体がドーパントになって導電性高分子の電動度を向上させ得る酸化剤であれば良く、工業的に安価で製造上取り扱いの容易な化合物が好まれる。

【0067】このような酸化剤としては、具体的には、例えば $\text{FeCl}_3$ や $\text{FeClO}_4$ 、Fe(有機酸アニオン)塩等のFe(III)系化合物類、または無水塩化アルミニウム/塩化第一銅、アルカリ金属過硫酸塩類、過硫酸アンモニウム塩類、過酸化物質類、過マンガン酸カリウム等のマンガノ類、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノ(DDQ)、テトラクロロ-1,4-ベンゾキノ、テトラシアノ-1,4-ベンゾキノ等のキノノ類、よう素、臭素等のハロゲン類、過酸、硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸等のスルホン酸、オゾン等及びこれら複数の酸化剤の組み合わせが挙げられる。

【0068】これらの中で、前記Fe(有機酸アニオン)塩を形成する有機酸アニオンの基本化合物としては、有機スルホン酸または有機カルボン酸、有機リン酸、有機ホウ酸等が挙げられる。有機スルホン酸の具体例としては、ベンゼンスルホン酸やp-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、 $\alpha$ -スルホナフタレン、 $\beta$ -スルホナフタレン、ナフタレンジスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸(アルキル基としてはブチル、トリイソプロピル、ジ-tert-ブチル等)等が使用される。

【0069】一方、有機カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、シュウ酸等が挙げられる。さらに本発明においては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸ポリ- $\alpha$ -メチルスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸、ポリリン酸等の高分子電解質アニオンも使用されるが、これら有機スルホン酸または有機カルボン酸の例は単なる例示であってこれらに限定されない。

【0070】また、前記アニオンの対カチオンは、 $H^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 等のアルカリ金属イオン、または水素原子やテトラメチル基、テトラエチル基、テトラブチル基、テトラフェニル基等で置換されたアンモニウムイオン等が例示されるが、これらに限定されない。前記の酸化剤のうち、特に好ましいのは、3価のFe系化合物類、または塩化第一銅系、過硫酸アルカリ塩類、過硫酸アンモニウム塩類、マンガノ酸類、キノノ類を含む酸化剤が好適に使用できる。

【0071】導電性高分子の重合体組成物の製造方法において必要に応じて共存させるドーパント能を有するアニオン（酸化剤の還元体アニオン以外のアニオン）は、前述の酸化剤から産生される酸化剤アニオン（酸化剤の還元体）を対イオンに持つ電解質アニオンまたは他の電解質アニオンを使用することができる。具体的には例えば、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ の如き5B族元素のハロゲン化物アニオン、 $BF_4^-$ の如き3B族元素のハロゲン化物アニオン、 $I^-$ （ $I_3^-$ ）、 $Br^-$ 、 $Cl^-$ の如きハロゲンアニオン、 $ClO_4^-$ の如き過ハロゲン酸アニオン、 $AlCl_4^-$ 、 $FeCl_4^-$ 、 $SnCl_5^-$ 等の如きルイス酸アニオン、あるいは $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ の如き無機酸アニオン、またはp-トルエンスルホン酸やナフタレンスルホン酸、炭素数1乃至5（C1~5と略する）のアルキル置換ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸アニオン、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ の如き有機スルホン酸アニオン、または $CH_3COO^-$ 、 $C_6H_5COO^-$ のごときカルボン酸アニオン等のプロトン酸アニオンを挙げることができる。

【0072】また、同じく、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸、ポリ- $\alpha$ -メチルスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸、ポリリン酸等の高分子電解質のアニオン等を挙げることができるが、必ずしも限定されるものではない。しかしながら、好ましくは、高分子系及び低分子系の有機スルホン酸化合物あるいはポリリン酸化合物のアニオンが挙げられ、望ましくは芳香族系のスルホン酸化合物（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウム等）がアニオン供出化合物として用いられる。

【0073】また、有機スルホン酸アニオンのうち、さらに有効なドーパントとしては、分子内に一つ以上のス

ルホアニオン基（ $-SO_3^-$ ）とキノノ構造を有するスルホキノノ化合物や、アントラセンスルホン酸アニオンが挙げられる。

【0074】前記スルホキノノ化合物のスルホキノノアニオンの基本骨格として、p-ベンゾキノノ、o-ベンゾキノノ、1, 2-ナフトキノノ、1, 4-ナフトキノノ、2, 6-ナフトキノノ、9, 10-アントラキノノ、1, 4-アントラキノノ、1, 2-アントラキノノ、1, 4-クリセンキノノ、5, 6-クリセンキノノ、6, 12-クリセンキノノ、アセナフトキノノ、アセナフテンキノノ、カンホルキノノ、2, 3-ボルナンジオン、9, 10-フェナントレンキノノ、2, 7-ピレンキノノが挙げられる。

【0075】他方の電極（対極）が固体の場合には、使用には限定されないが、外部引き出しリード（例えば、リードフレームなど）との電氣的接触をよくするため、その上に導電体層を設けてもよい。

【0076】導電体層としては、たとえば、導電ペーストの固化、メッキ、金属蒸着、耐熱性の導電樹脂フィルムなどにより形成することができる。導電ペーストとしては、銀ペースト、銅ペースト、アルミペースト、カーボンペースト、ニッケルペーストなどが好ましいが、これらは、1種を用いても2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合、混合してもよく、又は別々の層として重ねてもよい。導電ペースト適用した後、空气中に放置するか、又は加熱して固化せしめる。メッキとしては、ニッケルメッキ、銅メッキ、銀メッキ、アルミメッキなどがあげられる。また、蒸着金属としては、アルミニウム、ニッケル、銅、銀などがあげられる。

【0077】具体的には、例えば第二の電極上にアルミペースト、銀ペーストを順次積層し、エポキシ樹脂のような材料で封止してコンデンサが構成される。このコンデンサは、ニオブ焼結体と一体に焼結成型された、又は、後で溶接されたニオブ又は、タンタルリードを有していてもよい。

【0078】以上のような構成の本発明のコンデンサは、例えば、樹脂モールド、樹脂ケース、金属性の外装ケース、樹脂のディッピング、ラミネートフィルムによる外装により各種用とのコンデンサ製品とすることができる。

【0079】また、他方の電極が液体の場合には、前記両極と誘電体から構成されたコンデンサを、例えば、他方の電極と電氣的に接続した缶に収納してコンデンサが形成される。この場合、ニオブ焼結体の電極側は、前記したニオブ又はタンタルリードを介して外部に導出すると同時に、絶縁性ゴムなどにより、缶との絶縁がはかれるように設計される。

【0080】以上、説明した本発明の実施態様にしたがって製造したニオブ粉を用いてコンデンサ用焼結体を作製し、該焼結体からコンデンサを製造することにより、

10

20

30

40

50

漏れ電流値の小さい信頼性の良好なコンデンサを得ることができる。

#### 【0081】

【実施例】以下、本発明を下記の具体例に基づいて詳細に説明するが、下記の例により本発明は何ら制限されるものではない。なお、下記の実施例において、ニオブ粉中に含有される水分含有量は、カールフィッシャー分析計により求めた。また、ニオブ粉の窒化量は、LEKO社製の窒素・酸素分析計を用いて求めた。

【0082】本実施例において、ニオブ粉の焼結体（以下「ニオブ焼結体」又は単に「焼結体」と略する。）のCV値（容量と漏れ電流値との積）は、以下の方法により測定した。

【0083】（ニオブ焼結体のCV値測定）ニオブ焼結体のCV値は、ニオブ焼結体を0.1%リン酸水溶液中80℃で200分間化成した時の化成電圧値（V）と、化成後の焼結体を30%硫酸水溶液中で測定した120Hz容量（C）との積（CV）として定義した。

（焼結体の漏れ電流測定）ニオブ焼結体のLC値は、同条件において化成した後の焼結体を、20%リン酸水溶液中で、化成電圧の70%の電圧で測定した電圧印加3分後の電流値として定義した。また、各実施例、比較例の数値は50個の測定値の平均値である。

#### 【0084】（実施例1～4）、（比較例1～4）

ニオブインゴット（直径150mmφ）に水素導入した後、湿式粉碎し、乾燥後脱水素してニオブ粉を得た（平均粒径0.9μm）。該ニオブ粉を133×10<sup>-5</sup>Pa（パスカル単位）下、1100℃で60分間放置し、室温に戻した後解砕し、平均粒径150μmの造粒粉とした。さらに、300℃で2時間窒素気流中（1リットル×30

\* /分）に放置することにより、一部窒化したニオブ造粒粉（窒化量1600ppm）とした。

【0085】このようにして得たニオブ粉を8等分し、さらに各々のニオブ粉に霧吹きで表2に示した水分含有量になるように水分を混合し、水分含有量が異なる8種類のニオブ粉を作製した。次いで、各ニオブ造粒粉の一部から、大きさ1.8mm×3.5mm×4.5mmの成型体を50個ずつ作製し、133×10<sup>-5</sup>Paの真空下、最高温度1150℃で100分間放置しニオブ焼結体とした。作製した各焼結体を20Vで化成し、CV値とLC値を測定した。測定値の平均値並びに各例のLC値で300μA/gを越す個数を表2に示した。なお、LC値の平均値は、LC値が、300μA/gを越すものを除いて計算した。

#### 【0086】（実施例5）、（比較例5）

フッ化ニオブ酸カリウムをナトリウム還元することによって得たニオブ粉を実施例1と同様にして造粒、窒化を行い、一部窒化（窒化量2000ppm）されたニオブ造粒粉とした（平均粒径180μm）。該ニオブ造粒粉には、水分が0.3質量%含有されていた。この粉体を比較例5とした。

【0087】さらに、この粉体の一部（約100g）を取り、メチルアルコール300mlで繰り返し3回洗浄した後、減圧乾燥することにより、水分含有量が0.01質量%のニオブ造粒粉とした（実施例5）。その後各例のニオブ粉を実施例1と同様にして成型、焼結、化成を行いCV値、LC値を測定した。各測定値を表2に示した。

#### 【0088】

【表2】

	水分含有量 (質量%)	CV (μF・V/g)	LC (μA/g)	LCが300 μA/g を越す数
実施例 1	0.005	120000	65	0 / 50
実施例 2	0.01	120000	68	0 / 50
実施例 3	0.05	120000	66	0 / 50
実施例 4	0.1	120000	64	0 / 50
比較例 1	0.5	120000	81	2 / 50
比較例 2	1.2	120000	90	4 / 50
比較例 3	2.8	120000	83	5 / 50
比較例 4	3.5	120000	85	7 / 50
比較例 5	0.3	108000	78	2 / 50
実施例 5	0.01	108000	66	0 / 50

【0089】（実施例6～10）、（比較例6～10）  
実施例1～5、比較例1～5で得た焼結体と同様な焼結体を各々50個ずつ作製した。その後、各例の化成時間

のみ5時間にした以外は、各例と同様にして化成し表面に誘電体を形成した。次いで、別途用意した30%酢酸鉛水溶液と25%過硫酸アンモニウム水溶液との1対1

混合液に40℃で前記焼結体を漬け反応することを20回繰り返すことにより二酸化鉛と硫酸鉛(二酸化鉛が98%)からなる他方の電極を誘電体上に形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層し、次に、リードフレームに載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを各々50個作製した。作製したコンデンサの容量と6.3VでのLC値の平均値を表2に示した。また、LC値が100μAを越す個数も表3に示した。なお、LC値は、100μAを越すものを除いた平均値である。また、コンデンサの容量およびLC値は、前述した焼結体の容量およびLC値の測定方法と異なり、コンデンサの端子間で測定する\*

\* 従来公知の方法で測定したものである。

【0090】(実施例11~15)、(比較例11~15)

他方の電極として、ポリピロールにアントラキノンスルホン酸をドーピングした有機半導体(誘電体を形成した焼結体にピロール蒸気を含ませた後、アントラキノンスルホン酸と過硫酸アンモニウムを溶解した水溶液に浸すことを複数回繰り返して形成)とした以外は、実施例6~10、比較例6~10と同様にしてコンデンサを作製し評価結果を表3に示した。

【0091】

【表3】

	C (μF)	LC (μA)	LCが300 μA/g を越す数
実施例 6	512	24	0/50
実施例 7	514	22	0/50
実施例 8	510	26	0/50
実施例 9	511	25	0/50
比較例 6	518	37	2/50
比較例 7	511	36	3/50
比較例 8	512	38	3/50
比較例 9	511	41	5/50
比較例 10	465	35	2/50
実施例 10	466	20	0/50
実施例 11	504	23	0/50
実施例 12	502	24	0/50
実施例 13	503	27	0/50
実施例 14	505	26	0/50
比較例 11	500	35	2/50
比較例 12	501	37	3/50
比較例 13	506	41	3/50
比較例 14	502	45	6/50
比較例 15	439	31	1/50
実施例 15	442	20	0/50

【0092】(実施例16~20) 他方の電極として、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)にアントラキノ-2-スルホン酸アニオンをドーピングした有機半導体(誘電体を形成した焼結体に、下記の方法で前記重合体を形成。)とした以外は、実施例6~10、比較例6~10と同様にしてコンデンサを作製し評価結果を表4に示した。以下、前記重合体を有する焼結体の製造方法について述べる。実施例1~5、比較例1~5で得た焼結体と同様に焼結体を50個用意し、これらの焼結体を20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、200分間電解酸化して、表面に誘電体酸化皮膜を形成し

た。次に、このニオブ焼結体を、過硫酸アンモニウム25質量%とアントラキノ-2-スルホン酸ナトリウムを3質量%含む水溶液(溶液1B)に浸漬した後、これを引き上げ、80℃で30分乾燥させ、次いで誘電体を形成した焼結体を、3,4-エチレンジオキシチオフェン18質量%を含むイソプロパノール溶液(溶液2)に浸漬した後引き上げ、60℃の雰囲気中に10分放置することで酸化重合を行った。

【0093】これを再び溶液1Bに浸漬し、さらに前記と同様に処理した。溶液1Bに浸漬してから酸化重合を行うまでの操作を10回繰り返した後、50℃の温水で

10分洗浄を行い、100℃で30分乾燥を行うことにより、導電性のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)からなる他方の電極(対極)を形成した。

【0094】コンデンサの作製は、実施例6～10及び\*

\* 比較例6～10の方法と同様な方法で実施した。

【0095】

【表4】

	C ( $\mu$ F)	LC ( $\mu$ A)	LCが300 $\mu$ A/g を越す数
実施例16	501	28	0/50
実施例17	496	30	0/50
実施例18	502	23	0/50
実施例19	504	26	0/50
実施例20	452	27	0/50
比較例16	493	36	2/50
比較例17	501	38	3/50
比較例18	498	41	2/50
比較例19	506	39	2/50
比較例20	458	43	3/50

【0096】上述したように、実施例1～4と比較例1～4、実施例5と比較例5、実施例6～9と比較例6～9、実施例10と比較例10、実施例11～14と比較例11～14、実施例15と比較例15の各数値を比べることにより、水分含有量が0.1質量%以下のニオブ粉から作製したニオブ焼結体および該焼結体から作製したニオブコンデンサは、LC値が悪化することがないことがわかる。

※

※【0097】

【発明の効果】本発明において、ニオブ粉中の水分含有量の大小によって該ニオブ粉から作製したニオブ焼結体のLC値が変化することを見出した。本発明では、ニオブ粉中の水分含有量が0.1質量%以下とすることでコンデンサ素子を作製した場合、漏れ電流(LCと略する)劣化が格段の向上し、LC劣化のないコンデンサ素子を作製することができることを見出した。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テマコード(参考)

H01G 9/02

331F

331B

(72)発明者 和田 紘一

神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和  
電工株式会社生産技術センター内

(72)発明者 川崎 俊哉

神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和  
電工株式会社生産技術センター内

Fターム(参考) 4K018 AA40 BA20 BB04 BC09 BC11  
BC28 BC32 KA39